セメント内微結晶の力学的特性に関する 分子動力学法による検討

小林 和弥¹・Yunfeng LIANG²・Ian C. BOURG³・松岡俊文⁴

¹京都大学大学院 工学研究科物質エネルギー化学専攻 博士課程 (〒 615-8510 京都市西京区京都大学桂)
E-mail: kobayashi.kazuya.44n@st.kyoto-u.ac.jp

²Ph. D 京都大学大学院助教 工学研究科都市社会工学専攻 (〒 615-8540 京都市西京区京都大学桂)

³Ph. D Lawrence Berkeley National Laboratory Scientist, Earth Science Division (Berkeley, CA)

⁴工博 京都大学大学院教授 工学研究科都市社会工学専攻 (〒 615-8540 京都市西京区京都大学桂)

セメント内の支配的構成要素である Calcium Silicate Hydrate(C-S-H) マトリクスの力学的特性はセメント全体の力学的な特性を決定づけるため、セメントの優れたマテリアルデザインの実現のために重要である。C-S-H マトリクスの力学的特性の解明には単位構成要素である Globules の力学的特性の解明が重要であるが、ナノスケールの構造を持つ Globules の力学的特性の解明は困難である。本研究では、Globules の力学的特性について、分子動力学法 (MD 法) を用いた動的な応力 ひずみ計算を Globules の局所構造と報告されている鉱物であるトバモライト 14Å とジェナイトに適用した。結果として、トバモライト 14Å、ジェナイトともに弾性域での直線的な応力 ひずみ関係を得ることができた。その結果、弾性特性の温度依存性や、破壊挙動について議論が拡大できた。本計算から得られた結果は弾性特性、破壊特性ともに鉱物内に存在する水層の重要性を指摘するものであった。

Key Words: Cement, Elastic Properties, Atomic Destruction, Molecular Dynamics

1. 緒言

セメントは力学的特性・化学抵抗性に優れ、用途は建築材料から有害元素の安定化材料等幅広く用いられる。セメントは SiO_2 、 CaO を主成分とするセメントパウダーに水を加えることで合成される。原材料は簡素であるが、材料単体は複雑な化学反応を経て形成され、結果として複雑な構造形態をとることが知られている^{1),2)}。セメントを用いたコンクリートを例に挙げると、ミリメートルスケールで砂粒同士がセメントペーストによって固着される界面や、クラックが存在する。砂粒を固着するセメントペーストはサブミリメートルスケールで Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) マトリクスと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶やクリンカ、また同スケールの孔隙によって構成される。C-S-H マトリクスはマイクロメートルスケールの微細構造を持つ。近年では、C-S-H マトリクス内のナノスケールの構造も明らかになった²⁾。Jennings et al.³⁾によると、C-S-H マトリクスは C-S-H ゲルで構成され、C-S-H ゲルは Globules と呼ばれる直系 5.5nm 程度のコロイド粒子の集まりであり、その凝集の程度の違いから 2 種類に分類される。このようなスケール階層構造^{1),3),4)} (図-1) を持つセメント材料の特性は、各階層スケールがもつ種々のパラメータから決定されると考えられる。本論文で扱う力学的特性についても、各階

層スケールでの実験や数値計算を、セメントを多孔弾性体として、マクロな材料特性への議論がなされてきた^{1),3),4)}。特に、C-S-H マトリクスはセメントのエイジングの最終段階で、その構成割合が支配的である⁵⁾だけでなく、セシウムイオン等の有害元素を保持することも報告されている^{6),7)}。したがって、C-S-H マトリクスやその内部の C-S-H ゲルの力学的モデルの構築は、優れたセメントのマテリアルデザインのために重要である。

C-S-H マトリクスの単位構成要素である Globules が持つ力学的特性は、C-S-H マトリクスの力学的モデルの構築に重要である。しかしながら、Globules の力学的特性の解明にはナノスケールでの計測を必要とするため、実験的な測定例はない。その一方で、ナノスケールの数値計算手法である分子動力学等の分子シミュレーションの利用は Globules の持つ特性解明が期待できる。実際、Globules の力学的特性の解明を目的として、Shahsavari et al.⁸⁾は様々な C-S-H 鉱物に対して量子化学計算から、弾性定数の算出を行った。また、分子動力学法を用いた弾性定数の計算例も存在する^{9),10)}。近年では、Pellenq et al.¹¹⁾によって C-S-H 鉱物であるトバモライトをもとに Globules のより現実的なモデルが提案される等、分子シミュレーションの果たす役割は大きい。しかしながら、先行の分子シミュレーションによる弾性定数算出はエネルギー最小化に基づく静的な計算¹²⁾に限られ

図-1 セメントのスケール階層構造^{1),3),4)}。

ている．そのため，系の熱的な揺らぎが導入されず，弾性定数の温度依存性に関する議論が行われてこなかった．加えて，静的な計算では大きいひずみを与えた際の降伏や破断といった塑性的な特性についても議論が行えない．したがって，本論文では，動的な計算¹³⁾から Globules の局所構造と報告されている鉱物であるトバモライトとジェナイトの弾性特性と破壊特性の解明を試みた．動的な計算によって，先行の研究では提示できなかった破壊現象の再現だけでなく，弾性特性の温度依存性を明らかにできることが期待できる．

2. 手法

(1) 分子動力学法 (MD 法)

分子動力学法 (MD 法) とは，モデル化された原子の運動をコンピュータ上で再現する数値計算手法である．ここで，シミュレーションボックス内の原子 i は以下の運動方程式に従う．

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (1)$$

ここで， m_i ， $\mathbf{r}_i$ はそれぞれ原子 i の質量と位置ベクトルを表し， U はシステムのポテンシャルエネルギーを

表す関数である．本研究では， U には次式を用いた

$$U = \sum_i \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_{j>i} k \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

ここで， r_{ij} は二原子間の距離であり， k はクーロンのポテンシャルを規定する比例定数， q_i は原子の電荷である．式 (2) 第一項はレナードジョーンズのポテンシャルであり，原子の重なりによる反発力と van der Waals 相互作用による引力を記述する．第二項はクーロンポテンシャルである．各タイムステップ毎に U を計算することで，系の時間発展を得ることができる．

(2) MD 法による動的な応力 ひずみ計算

動的な応力 ひずみ計算での，シミュレーションボックスを次の式で定義した．

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}^T \\ \mathbf{b}^T \\ \mathbf{c}^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} xx & 0.0 & 0.0 \\ xy & yy & 0.0 \\ zx & yz & zz \end{bmatrix} \quad (3)$$

三次元座標直交座標とベクトル $\mathbf{a}$ ， $\mathbf{b}$ ， $\mathbf{c}$ の関係を図-2 に示す．動的な応力 ひずみ計算では式中の 6 つのシミュレーションボックスパラメータを増減させる．結果として，系に作用する工学ひずみは次の式で表される．

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta xx / xx \\ \Delta yy / yy \\ \Delta zz / zz \\ \Delta yz / zz \\ \Delta zx / zz \\ \Delta xy / yy \end{bmatrix} \quad (4)$$

系に作用する応力は，原子の各方向の運動エネルギーとビリアル項で記述される．今，原子 i の速度を $\mathbf{v}_i = (v_{i1}, v_{i2}, v_{i3})$ ，原子 i, j 間に働く力を $\mathbf{F}_{ij} = (F_{ij1}, F_{ij2}, F_{ij3})$ ，相対位置ベクトルを $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = (r_{ij1}, r_{ij2}, r_{ij3})$ ，とすると定義は次式である．

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = - \frac{1}{V} \begin{bmatrix} \sum_i m_i v_{i1}^2 + \sum_{i<j} r_{ij1} F_{ij1} \\ \sum_i m_i v_{i2}^2 + \sum_{i<j} r_{ij2} F_{ij2} \\ \sum_i m_i v_{i3}^2 + \sum_{i<j} r_{ij3} F_{ij3} \\ \sum_i m_i v_{i2} v_{i3} + \sum_{i<j} r_{ij2} F_{ij3} \\ \sum_i m_i v_{i3} v_{i1} + \sum_{i<j} r_{ij3} F_{ij1} \\ \sum_i m_i v_{i1} v_{i2} + \sum_{i<j} r_{ij1} F_{ij2} \end{bmatrix} \quad (5)$$

ここで， V はシミュレーションボックスの体積である．系にひずみを与えながら応力を計算することで，動的な応力 ひずみの関係を得ることができる．

3. C-S-H 鉱物

Globules の完全な構造は現在明らかにされていないが，その局所構造はトバモライト，ジェナイトといった

図-2 シミュレーションボックスと三次元直交座標との関係．

図-3 トバモライトを例にとった C-S-H 鉱物の模式図：実際は周期的に図の構造が存在する．

C-S-H 鉱物であることが報告されている^{14),15),16)}．C-S-H 鉱物は鎖状につながった SiO_2 の四面体と CaO の八面体シートによって、結晶部分が形成され、その結晶部分にはさまれる形で、結晶部分と強く相互作用した水層が存在する (図-3)．この水層内の水分子はバルクの水分子とは異なり、ある一定の構造を持つ．実際の C-S-H マトリクス内では、 SiO_2 の鎖の一部に欠陥があり、Globules はアモルファス構造を持っているが、本研究ではトバモライト・ジェナイトを Globules とみなして力学的特性について検討を行う．

4. シミュレーション詳細

本研究では C-S-H マトリクス内の Globules の局所構造と報告されている鉱物であるトバモライト 14Å とジェナイト (図-4) の二つを用いて計算を行った．トバモライト 14Å の 14Å とは結晶部分の間隔を指し、トバモライト 14Å のほうがジェナイトよりも幅の大きい水層を持つ．結晶構造はそれぞれ Bonaccorsi et al.(2004,2005)^{17),18)} から取得した．MD 計算には MD 計算用ソフトウェアである LAMMPS (<http://lammps.sandia.gov>)¹⁹⁾ を用いた．原子間の相互作用 (式 (2)) は、鉱物に CLAYFF²⁰⁾、水分子

a) トバモライト14Å b) ジェナイト

図-4 本研究で用いた鉱物と三次元座標との関係：どちらの鉱物でも水層は xy 平面に平行である．

には、SPC/E モデル²¹⁾ を用いて記述した．カットオフ半径を 10Å とし長距離相互作用は van der Waals, Coulomb 相互作用ともに、Ewald summation 法²²⁾ を用いて考慮している．

弾性域でのシミュレーションでは応力 ひずみの関係を得るために、外力 0 の状態で結晶構造を平衡状態にし、初期原子配置を得た．初期原子配置に対して 1 方向のひずみを 20ps の間で与えた．ひずみは全部で 6 方向で、圧縮ひずみと引っ張りひずみの二種類 ($|\epsilon|_{max} = 1.0\%$) が存在するため、1 つの鉱物に対して、合計 12 回のシミュレーションを行った．この際、応力 ひずみの関係は Hook の法則 ($\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j$) に従うため、ある一方向にひずみを与え、応力を記録すると、弾性テンソルの一列を直線近似から算出することが可能である．例えば ϵ_1 方向にひずみを与えた場合、弾性テンソルの一列目、すなわち C_{i1} を得ることができる．温度は 298K, 330K, 363K の三つの温度でシミュレーションを実施した．温度制御には Nose-Hoover のアルゴリズム^{23),24)} を用いた．21 個の弾性定数を得る際には、対称な 2 つの成分の平均値を用いた．破壊挙動のシミュレーションでは、弾性域でのシミュレーションと同様に外力 0 で平衡状態にした系を用いて、引っ張りひずみのみを結晶構造が破断するまで与えた．温度は 298K のみで計算を行った．弾性域と同様に温度制御には Nose-Hoover のアルゴリズムを用いた．

5. 結果

(1) 弾性定数

図-5 と図-6 はそれぞれ、動的な応力 ひずみ計算から得られたトバモライト 14Å とジェナイトの応力 ひずみ関係の対角成分である．二つの結果から、本研究で行った動的な計算からも $\epsilon = \pm 1.0\%$ の領域で系が弾性的に振舞っていることがわかり、直線近似から 21 個の弾性定数を得ることができた．得られた 21 個の弾性定

図-5 動的計算から得られた弾性域での応力 ひずみ関係 (トバモライト 14Å, 298K) .

図-6 動的計算から得られた弾性域での応力 ひずみ関係 (ジェナイト, 298K) .

数は異方性を示した．セメントのスケール階層構造の中でレベルⅠにおける C-S-H マトリクスに対する弾性定数を考えるため，C-S-H マトリクスで Globules がランダムに配置していると考え，境界法による平均操作²⁵⁾を利用した．ここでは，21 個の弾性定数から系の平均体積弾性率 (K)，平均剛性率 (G)，平均ヤング率 (E)，平均ポアソン比 (ν) の導出を行い，先行の静的な計算との比較検討を試みている．平均体積弾性率，平均剛性率の算出には Reuss-Voight-Hill 平均²⁵⁾を用いて，平均ヤング率，平均ポアソン比の算出には次式を用いた．

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (6a)$$

$$\nu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad (6b)$$

表-1 に計算結果を表示している．ここから本研究で行った動的な計算が静的な計算と整合的であることがわかる．

二つの結晶の構造的な異方性を比較するため，ヤング率の指向性 $E(\mathbf{n})$ に関する検討も行った．ヤング率の指向性の算出式は次の通りである．

$$\frac{1}{E(\mathbf{n})} = S_{ijkl}n_i n_j n_k n_l \quad (7)$$

ここで， S_{ijkl} はスティフネステンソル， $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ は方向を表す単位ベクトルである．計算結果を三次元的に表示したものが図-7 である．ここでは，298K の結果を代表して表示した．ここから，水層幅の大きいトバモライト 14Å のほうがジェナイトよりもヤング率の異方性が大きいことがわかる．加えて，トバモライト 14Å の x-y 面内の高ヤング率部分の方向はトバモライ

表-1 各温度で得られた平均体積弾性率 (E), 平均剛性率 (G), 平均ヤング率 (E), 平均ポアソン比 (ν).

トバモライト 14Å				
	298K	330K	363K	CLAYFF(static) ⁹⁾
K (GPa)	37.51	35.67	32.12	35.6
G (GPa)	17.62	18.88	16.52	18.5
ν	0.30	0.28	0.28	0.28
E (GPa)	45.71	48.14	42.31	47.3

ジェナイト				
	298K	330K	363K	-
K (GPa)	42.51	40.72	38.94	-
G (GPa)	21.68	20.39	19.87	-
ν	0.28	0.28	0.28	-
E (GPa)	55.59	52.32	50.94	-

a) トバモライト 14Å

b) ジェナイト

図-7 ヤング率の指向性 $E(\mathbf{n})$: a) トバモライト 14Å, b) ジェナイト (298K).

ト 14Å の SiO_2 鎖の方向に一致していた. このようにヤング率の異方は鉱物の構造的特徴を反映している. 次に, 温度の変化による式 (7) の変化を検討するため各温度におけるヤング率の指向性を計算しその差分を計算した (図-8). 図-8 は水層幅の大きいトバモライト 14Å が温度変化の影響を大きく受けることを示唆している.

そこで, 我々は結晶内水層の水分子に焦点を当てて, 水分子の回転相関関数を用いて解析を行った. 回転相

図-8 ヤング率の指向性の温度依存性 ($\Delta E_T = E_T(\mathbf{n}) - E_{298K}(\mathbf{n})$): a) トバモライト 14Å ΔE_{330K} , b) トバモライト 14Å ΔE_{363K} , c) ジェナイト ΔE_{330K} , d) ジェナイト ΔE_{363K} .

関関数は次式で定義される.

$$C(t) = \left\langle \frac{1}{2} \{3 \cos^2 \theta(t) - 1\} \right\rangle \quad (8)$$

ここで, $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を表し, θ は水分子の時刻 0 からの回転角を表す. 回転相関関数の減衰の程度は水分子の回転のしやすさに対応し, 結晶内水層の水分子の運動性の温度による変化を解析することができる. 図-9 に, トバモライト 14Å とジェナイトの各温度で得られた回転相関関数を表示している. ここで計算は, 全ひずみが 0 の状態で行った. 結果として, 結晶内水層の水分子はトバモライト 14Å のほうがジェナイ

図-9 CSH 鉱物内水分子の回転相関関数：a) トバモライト 14Å
b) ジェナイト．

トよりも回転性に富み、トバモライト 14Å 中の水分子のほうがジェナイト中の水分子よりも温度の上昇に伴う変化が大きいことが明らかになった．運動性以外に、水分子の構造変化についても解析したが、温度の変化に伴った大きな構造変化を見ることはできなかった．先行の実験結果から、ヤング率の上昇部分が 330K で卓越している部分に関して、Kim et al.²⁶⁾によると、結晶表面に強く吸着した水層の構成則は、

$$\sigma_{ij} = P_0 z_0 e^{-z_0/\lambda_0} \left\{ \frac{1-2\nu}{\lambda_0(1-\nu)} \left(\epsilon_{ij} + \frac{\nu \epsilon_{ll} \delta_{ij}}{1-2\nu} \right) + \frac{1}{v_0} \left(\frac{4}{3} + \alpha \right)^{-1} \left[2\dot{\epsilon}_{ij} + \left(\frac{-2}{3} + \alpha \right) \dot{\epsilon}_{ll} \delta_{ij} \right] \right\} \quad (9)$$

のように表される．ここで、 $P_0 z_0 e^{-z_0/\lambda_0}$ と v_0 は吸着水分子の状態によって決まる定数、 α が粘性比である．一般的に α は温度の上昇とともに減少する傾向にある．したがって、式 (9) のひずみ速度依存性を表す第二項の寄与は温度の上昇とともに大きくなる．本研究で得

表-2 MD 計算から得られた、各鉱物の強度 (298K)

	トバモライト 14Å	ジェナイト
$\sigma_{11}^{\max}$ (GPa)	2.00	2.83
$\sigma_{22}^{\max}$ (GPa)	4.81	5.45
$\sigma_{33}^{\max}$ (GPa)	3.26	3.00
$\sigma_{44}^{\max}$ (GPa)	1.10	1.86
$\sigma_{55}^{\max}$ (GPa)	1.99	1.42
$\sigma_{66}^{\max}$ (GPa)	2.01	1.71

られた 330K でのヤング率の上昇も、このようなひずみ速度項の卓越と定性的傾向が一致している．これが、表-1 でみられた、330K での平均剛性率、平均ヤング率の増加を引き起こしていると考えられる．また、363K でのヤング率の低下はトバモライト 14Å の脱水温度付近であること²⁷⁾と整合的であるが、これらの現象のメカニズムについては更なる実験的、数値計算的な検討が必要なものと考えられる．

(2) 破壊挙動

弾性域での計算と同様に応力 ひずみの関係式をプロットしたものが図-10 と図-11 である．図には弾性域の計算から得られた弾性定数を用いた直線と最大応力を同時にプロットしている．ここで、最大応力は各方向の最大値から 500fs までさかのぼった合計 50 個の応力のデータの平均値で定義している．表-2 には、各方向での応力の最大値をまとめた．ここから、二つの鉱物どちらにおいても、系の降伏と破断の様子が再現できていることが確認できた．それぞれの鉱物、それぞれのひずみ方向で得られた、応力 ひずみ関係のパターンは次の四つに分類できる．

パターン 1

引っ張り破壊で破壊後に残存応力が存在する．
(e.g. トバモライト 14Å, ϵ_1)

パターン 2

引っ張り破壊で急峻な応力低下を示す．
(e.g. トバモライト 14Å, ϵ_3)

パターン 3

せん断破壊で破壊後に残存応力が存在する．
(e.g. トバモライト 14Å, ϵ_6)

パターン 4

せん断破壊で破壊後周期的な応力 ひずみ関係を示す．
(e.g. トバモライト 14Å, ϵ_5)

この分類から、トバモライト 14Å がパターン 1 からパターン 4 の 4 種類のパターンを示した一方で、ジェナイトはパターン 2 を除いた 3 種類のパターンを示すこ

図-10 トバモライト 14Å の降伏と破壊時の応力 ひずみのプロット。

図-11 ジェナイトの降伏と破壊時の応力 ひずみのプロット。

とがわかる(図-10, 図-11)．パターン4の周期的な応力 ひずみ関係は両方の鉱物で見ることができた．

MD法では、応力やひずみの計算だけではなく、原子の位置座標を同時に得ることができる．図-12では、トバモライト 14Å を代表して、それぞれの破壊の全体像とその局所的な構造変化を示している．パターン1での破壊面には原子が存在することがわかる．この破壊面に存在する原子が残存の応力を示していることが考えられる．特筆すべきは、残存応力がどちらの鉱物においても大きかった ϵ_2 方向では、構造内の SiO_2 鎖が一部切れているものの、一定量は結合を保ったままであることである(図-13)．Globulesもトバモライト・ジェナイトと同様に構造内に SiO_2 鎖を有しているため、

Globules が構造内の SiO_2 鎖によって、比較的大きいひずみ対しても一定の強度を保つ可能性を示唆している．その一方で、パターン2の破壊面は非常にフラットで、トバモライト 14Å に存在する CaO の八面体シートが弱面となって、へき開状の破壊形態を示すことがわかった．これは、トバモライト 14Å 内の CaO の八面体シートがジェナイトに比べて簡素な構造であることに起因していると考えられる．パターン3とパターン4はどちらもせん断破壊の形態である．せん断変形は体積が変化せず、引っ張り破壊に比べ、構造変化をとらえにくい、どちらも最大強度前後で局所的な構造変化をしていることが読み取れる．パターン3では、 SiO_2 鎖に局所的に不規則な構造が生じている．一方で、パター

図-12 破壊後のトバモライト 14Å のスナップショットと破壊の局所構造：d) パターン 4 ではすべりを強調するためすべり面の 3 つの Si 原子を青に着色し、丸印を加えている。

ン 4 ではトバモライト 14Å とジェナイト両方に共通して存在する水層において構造がすべる破壊形態を確認した。同スケールに閉じ込められた水層は Globules 内にも存在し²⁾，このようなすべりは Globules 内の力学的特性における水層の重要性を示すものである。

6. 結論

MD 法による応力 ひずみ関係の計算は，セメント内の C-S-H マトリクスの単位構成要素である Globules の力学的特性の解明に有用である。本論文では，動的な応力 ひずみ関係の計算を取り入れ，Globules の局所構造である C-S-H 鉱物（トバモライト 14Å・ジェナイ

図-13 ϵ_2 方向での SiO_2 鎖の部分的な断裂 (図はトバモライト 14Å): 図では結合の破断を紫 (破線矢印) で表示している。

ト) の力学的特性の温度依存性や、破壊挙動の検討を行った。

弾性挙動については、我々の動的な計算は静的な計算による弾性定数と整合的な結果を示した。ヤング率の指向性は結晶構造の特徴を反映し、温度依存性の議論から、水層内の水分子の状態が温度変化によって変わる可能性を指摘した。

破壊挙動については、微視的な破壊形態に相関する応力 ひずみ関係を得ることができ、トバモライト 14Å は結晶内に弱面を持ち、へき開性の破壊を示すことを示した。また、C-S-H 鉱物に共通して存在する水層は、せん断変形時にすべりを起こして応力 ひずみの関係が周期的なパターンを示すことを明らかにした。

今後は本研究で得られた C-S-H 鉱物の力学的特性を Globules そのものの力学的特性や次の階層である C-S-H ゲルにフィードバックし、多孔弾性体モデルの適用可能性に対する議論や、より正確な C-S-H マトリクスの特性的記述を展開していくことが望ましい。

謝辞: 本研究の一部は、科学研究費補助金 (24246148)、JST/JICA-SATREPS の助成を受けたものである。ここに記して感謝の意を示す。

参考文献

- 1) Ulm, F. J., Constantinides, G., and Heukamp, F. H.: Is concrete a poromechanics material?-A multiscale investigation

- of poroelastic properties, *Materials and Structures/Concrete Science and Engineering*, Vol.37, pp.43–58, 2004.
- 2) Allen, A. J., Thomas, J. J., and Jennings, H. M.: Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement, *Nature Materials*, Vol.6, pp.311–316, 2007.
- 3) Jennings, H. M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, pp.101–116, 2000.
- 4) Constantinides, G. and Ulm, F. J.: The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, pp.67–80, 2004.
- 5) Gougar, M. L. D., Scheetz, B. E., and Roy, D. M.: Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: a review, *Waste Management*, Vol.16, pp.295–303, 1996.
- 6) Ochs, M., Pointeau, I., and Giffaut, E.: Caesium sorption by hydrated cement as a function of degradation state: Experiments and modeling, *Waste Management*, Vol.26, pp.725–732, 2006.
- 7) Shrivastava, O. and Shrivastava, R.: Cation exchange applications of synthetic tobermorite for the immobilization and solidification of cesium and strontium in cement matrix, *Bulletin of Materials Science*, Vol.23, pp.515–520, 2000.
- 8) Shahsavari, R., Buehler, M. J., Pellenq, R. J. M., and Ulm, F. J.: First-principles study of elastic constants and inter-layer interactions of complex hydrated oxides: Case study of tobermorite and jennite, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.92, pp.2323–2330, 2009.
- 9) Shahsavari, R., Pellenq, R. J. M., and Ulm, F. J.: Empirical force fields for complex hydrated calcium-silicate layered materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.13, pp.1002–1011, 2011.
- 10) Al-Ostaz, A., Wu, W., Cheng, A. H. D., and Song, C. R.: A molecular dynamics and microporomechanics study on the mechanical properties of major constituents of hydrated cement, *Composites: Part B*, Vol.41, pp.543–549, 2010.
- 11) Pellenq, R. J. M., Kushima, A., Shahsavari, R., Vliet, K. J. V., Buehler, M. J., Yip, S., and Ulm, F. J.: A realistic molecular model of cement hydrates, *PNAS*, Vol.106, pp.16102–16107, 2009.
- 12) Theodorou, D. N. and Suter, U. W.: Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses, *Macromolecules*, Vol.19, pp.139–154, 1986.
- 13) Frankland, S. J. V., Harik, V. M., Odegard, G. M., Brenner, D. W., and Gates, T. S.: The stress-strain behavior of polymer-nanotube composites from molecular dynamics simulation, *Composites Science and Technology*, Vol.63, pp.1655–1661, 2003.
- 14) Taylor, H. F. W.: Nanostructure of C-S-H: Current status, *Advanced Cement Based Materials*, Vol.1, pp.38–46, 1993.
- 15) Taylor, H. F. W.: Tobermorite, jennite, and cement gel, *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol.202, pp.41–50, 1992.
- 16) Taylor, H. F. W.: Proposed structure for calcium silicate hydrate gel, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.69, pp.464–467, 1986.
- 17) Bonaccorsi, E. and Merlino, S.: The crystal structure of tobermorite 14Å (plombierite), a C-S-H phase, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.88, pp.505–512, 2005.
- 18) Bonaccorsi, E., Merlino, S., and Taylor, H. F. W.: The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, pp.1481–1488, 2004.
- 19) Plimpton, S. J.: Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comp. Phys.*, Vol.117, pp.1–19, 1995.

- 20) Cygan, R., Liang, J., and Kalinichev, A.: Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field, *J. Phys. Chem. B*, Vol.108, pp.1255–1266, 2004.
- 21) Berendsen, H. J. C., Grigera, J., and Straatsma, T.: The missing term in effective pair potentials, *J. Phys. Chem.*, Vol.91, pp.6269, 1987.
- 22) Ewald, P. P.: Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale, *Ann. Phys.*, Vol.369, pp.253–287, 1921.
- 23) Hoover, W. G.: Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A*, Vol.31, pp.1695–1697, 1985.
- 24) Nose, S.: A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.*, Vol.52, pp.255–268, 1984.
- 25) Mavko, G., Mukerji, T., and Dvorkin, J.: *The Rock Physics Handbook*, Cambridge University press, second edition, 2009.
- 26) Kim, B., Kim, Q., Kwon, S., An, S., Lee, K., Lee, M., and Jhe, W.: Unified stress tensor of the hydration water layer, *Physical Review Letters*, Vol.111, pp.246102, 2013.
- 27) Taylor, H. W. F.: The dehydration of tobermorite, *Clays and Clay Minerals*, Vol.6, pp.101–109, 1957.

(2014. 06. 20 受付)

Mechanical Properties of Nano-Crystal in Cement: Investigations by Molecular Dynamics

Kazuya KOBAYASHI, Yunfeng LIANG, Ian C. BOURG and Toshifumi MATSUOKA

The mechanical properties of Calcium Silicate Hydrate (CSH) matrix, which is dominant in cement, is of importance for clarifying the mechanical properties of cement block. It will provide the information for the best design of cement materials. The unit component in C-S-H matrix called Globules is crucial for building the model for C-S-H matrix. However, there is difficulty to measure the properties of Globules due to their nano-scale structure. We investigate the mechanical properties of tobermorite14Å and jennite, which have structural similarity with Globules, by using molecular dynamics, where dynamic measurement of stress-strain relationship has been utilized. We could investigate temperature dependence and destructions, which are difficult to obtain by static calculations. It was suggested that the water layer inside the C-S-H solid have the key role both for elastic and yielding properties.